

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-132587

(43)Date of publication of application : 20.05.1997

(51)Int.Cl.

C07H 15/04
B01J 25/00
C07B 63/00
C07H 1/00
// C07B 61/00

(21)Application number : 07-313721

(71)Applicant : TOWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.11.1995

(72)Inventor : YAMAZAKI FUMITO
SHIMAZU KOSHIRO
TATENO YOSHIKI
MAGARA MITSUO
OKAMOTO NAOKI

(54) PRODUCTION OF CRYSTALLINE MALTITOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high-purity crystalline maltitol at low cost by using a Raney catalyst for fixed bed dealt with conventional various problems.

SOLUTION: This crystalline maltitol is obtained through the following three consecutive processes: (A) 1st process: a continuous catalytic hydrogenation of a syrup 30-75wt.% in concentration containing 81-90wt.%, on a solid basis, of maltose to produce the corresponding sugar alcohol syrup; (B) 2nd process: the sugar alcohol syrup is fed into a cation exchange resin column and subjected to chromatographic separation to obtain a high-maltitol content syrup fraction containing ≥ 95 wt.%, on a solid basis, of maltitol; and (C) 3rd process: the high-maltitol content syrup fraction is concentrated and then crystallized continuously to obtain the objective crystalline maltitol and a mother liquor, and the mother liquor is continuously mixed with the sugar alcohol syrup derived from the 1st process, and the resultant mixture is subjected to the 2nd process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 1 3 2 5 8 7

(43) 公開日 平成 9 年 (1 9 9 7) 5 月 2 0 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07H 15/04			C07H 15/04	D
B01J 25/00			B01J 25/00	X
C07B 63/00		7419-4H	C07B 63/00	E
C07H 1/00			C07H 1/00	
// C07B 61/00	300		C07B 61/00	300
			審査請求 未請求 請求項の数 3	FD (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 3 1 3 7 2 1

(22) 出願日 平成 7 年 (1 9 9 5) 1 1 月 8 日

(71) 出願人 0 0 0 2 2 3 0 9 0
東和化成工業株式会社
東京都中央区八重洲 2 丁目 8 番 7 号

(72) 発明者 山崎 史人
静岡県富士市富士見台 2 - 1 0 - 1 - 3 0
3

(72) 発明者 嶋津 幸四郎
静岡県富士市今泉 3 5 8 9 - 1 2

(72) 発明者 立野 芳明
静岡県富士市厚原 1 3 3 3 - 5 5

(72) 発明者 真柄 光男
静岡県沼津市根古屋 6 1 - 1 8

(74) 代理人 弁理士 太田 恵一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶マルチトールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の種々の問題を解決した固定床用のラネー触媒を得、該ラネー触媒を使用して高純度の結晶マルチトールを低コストで製造すること。

【解決手段】 1) 固形分中にマルトースが 8 1 ~ 9 0 重量%含まれる濃度 3 0 ~ 7 5 重量%のシロップを連続接触水素還元して相当する糖アルコールシロップを得る第一工程、2) 糖アルコールシロップを陽イオン交換樹脂を充填した塔に供給してクロマト分離し、固形分中にマルチトールが 9 5 重量%以上含まれるマルチトール高含有シロップ画分を得る第二工程、3) マルチトール高含有シロップ画分を濃縮した後、連続的に結晶化して、結晶マルチトールと母液とを得、該母液が第一工程で得られた糖アルコールシロップに連続的に混合され第二工程に共される第三工程、の各工程を逐次経由する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶マルチトールを製造する方法において、

- 1) 固形分中にマルトースが 81 ~ 90 重量%含まれる濃度 30 ~ 75 重量%のシロップを連続接触水素還元して相当する糖アルコールシロップを得る第一工程、
- 2) 糖アルコールシロップを陽イオン交換樹脂を充填した塔に連続的に供給してクロマト分離し、固形分中にマルチトールが 95 重量%以上含まれるマルチトール高含有シロップ画分を得る第二工程、
- 3) マルチトール高含有シロップ画分を濃縮した後、連続的に結晶化して、結晶マルチトールと母液とを得、該母液が第一工程で得られた糖アルコールシロップに連続的に混合され第二工程に供される第三工程、の各工程を逐次経過することを特徴とする、結晶マルチトールの製造方法。

【請求項 2】 第一工程において連続接触還元が、ニッケルとアルミニウムの溶融物を急冷し、そのまま又は一度破碎した後に分級し活性化されたラネー触媒またはその粉末をペレット状に成形したラネー触媒により連続的

になされる請求項 1 に記載の結晶マルチトールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

【0002】 本発明は、結晶マルチトールの製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

【0004】 結晶マルチトールは、マルトースを接触水素化し、結晶化又は固化することにより製造される糖アルコールであり、砂糖に近い甘味質を有し、微生物により発酵されにくいいため虫歯の原因にならず、人の消化酵素では消化されにくいなどの特徴がある。

【0005】 更に、結晶マルチトールは、非吸湿性、熱安定性、インシュリン分泌を促さないことや各種ミネラルの吸収に好ましい影響を与える等の機能を有することから、食品、薬品、化粧品などの分野において広範囲に使用されている。

【0006】 結晶マルチトールを製造する方法には、予め純度の高いマルトースを調整し、水添、結晶化する方法と、工業的に比較的簡単に得られるマルトース純度 50 ~ 80 % のマルトースシロップを水添した後、クロマトグラフィーにより分別した高純度のマルチトールシロップを結晶化する方法が知られている。

【0007】 前者の方法として例えば、特開昭 57 - 134498 号公報で開示されている方法は、馬鈴薯澱粉

などの地下澱粉を液化酵素で低 D E (デキストロース当量) に液化し、それに β -アミラーゼとイソアミラーゼなどの枝切り酵素を作用させて糖化、精製し、必要に応じてマルトースを結晶化し、固形物中のマルトース純度が 93 ~ 100 対固形分重量 (以下、単に「%」ということがある) のマルトースを調整する。次にこれを水添して高純度マルチトールを調整し、結晶化することによりマスキットを生成させて分蜜し、結晶マルチトールを回収するという方法である。

- 10 【0008】 後者の方法の例として、特開昭 61 - 180797 号公報には、濃度 25 ~ 45 %、固形物中のマルトース純度 50 ~ 80 % のマルトースシロップを水添して相当するマルチトールとした後、クロマトグラフィー分別により固形物中のマルチトール純度が 87 % 以上の画分を得て、75 ~ 92 % の範囲に濃縮し、結晶化するという技術が開示されている。

- 20 【0009】 しかしながら、これら従来の方法には数多くの欠点があり、工業的に結晶マルチトール及びそれを含有する含蜜結晶を製造する方法として満足の出来るものではなかった。

【0010】 例えば、特開昭 57 - 134498 号公報の方法では、澱粉を液化する段階で低 D E の液化物を得て糖化する必要があるが、通常の濃度では粘度が極めて高くなる為、低い濃度で液化・糖化する必要がある。

【0011】 また、糖化の際に多量の酵素を必要とし、更に高価なイソアミラーゼを使用しなければならない。

- 30 【0012】 また、糖化で得られるマルトースは純度が 90 ~ 93 % 程度にとどまり、ここからマルトース純度を高める為には結晶化を必要とするなど、製造費用が嵩むことから、この方法は工業的に適した方法とはいえない。

【0013】 更に、特開昭 57 - 134498 号公報の方法では、固形物中のマルチトール純度が通常 92 % 程度のマルチトール水溶液が晶析、分蜜されるが、その際多量に発生する蜜からは再度結晶を取り出すのは困難であり、ここでの副成物は付加価値の低い安い還元麦芽糖水飴や還元澱粉加水分解物相当の液製品として販売する以外に利用できないことから、この方法も経済的に不利な製造方法である。

- 40 【0014】 また、特開昭 61 - 180797 号公報の方法は、使用されるマルトース純度が 50 ~ 80 % と低くブドウ糖やオリゴ糖を多く含有するため、水添後のクロマト分離が難しく、高純度のマルチトールを得ようとすればその回収率が低くなる。逆に回収率を高くしようとするとマルチトール純度が低下し、その後の結晶化が困難になる。

【0015】 更に、クロマト分離工程から付加価値の低いマルチトール低含有糖液が多く副成し経済的に不利であるという課題が残されている。

- 50 【0016】 従って、本発明の目的は、前記の種々の問

題を解決した固定床用のラネー触媒を得、該ラネー触媒を使用して高純度の結晶マルチトールを低コストで製造することにある。

【 0 0 1 7 】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 8 】 本発明者等は、前述の課題を解決するため、鋭意検討した結果、澱粉を液化した後に汎用性の高い酵素で糖化して得られるマルトース純度 8 1 ~ 9 0 % の糖液が比較的安価に入手出来ることに着目し、一連の工程を連続的に行うことにより前記課題を解決すること

10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1880 1881 1882 1883 1884 1885 1886 1887 1888 1889 1890 1891 1892 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 2026 2027 2028 2029 2030 2031 2032 2033 2034 2035 2036 2037 2038 2039 2040 2041 2042 2043 2044 2045 2046 2047 2048 2049 2050 2051 2052 2053 2054 2055 2056 2057 2058 2059 2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074 2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2084 2085 2086 2087 2088 2089 2090 2091 2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2099 2100 2101 2102 2103 2104 2105 2106 2107 2108 2109 2110 2111 2112 2113 2114 2115 2116 2117 2118 2119 2120 2121 2122 2123 2124 2125 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133 2134 2135 2136 2137 2138 2139 2140 2141 2142 2143 2144 2145 2146 2147 2148 2149 2150 2151 2152 2153 2154 2155 2156 2157 2158 2159 2160 2161 2162 2163 2164 2165 2166 2167 2168 2169 2170 2171 2172 2173 2174 2175 2176 2177 2178 2179 2180 2181 2182 2183 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2195 2196 2197 2198 2199 2200 2201 2202 2203 2204 2205 2206 2207 2208 2209 2210 2211 2212 2213 2214 2215 2216 2217 2218 2219 2220 2221 2222 2223 2224 2225 2226 2227 2228 2229 2230 2231 2232 2233 2234 2235 2236 2237 2238 2239 2240 2241 2242 2243 2244 2245 2246 2247 2248 2249 2250 2251 2252 2253 2254 2255 2256 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2263 2264 2265 2266 2267 2268 2269 2270 2271 2272 2273 2274 2275 2276 2277 2278 2279 2280 2281 2282 2283 2284 2285 2286 2287 2288 2289 2290 2291 2292 2293 2294 2295 2296 2297 2298 2299 2300 2301 2302 2303 2304 2305 2306 2307 2308 2309 2310 2311 2312 2313 2314 2315 2316 2317 2318 2319 2320 2321 2322 2323 2324 2325 2326 2327 2328 2329 2330 2331 2332 2333 2334 2335 2336 2337 2338 2339 2340 2341 2342 2343 2344 2345 2346 2347 2348 2349 2350 2351 2352 2353 2354 2355 2356 2357 2358 2359 2360 2361 2362 2363 2364 2365 2366 2367 2368 2369 2370 2371 2372 2373 2374 2375 2376 2377 2378 2379 2380 2381 2382 2383 2384 2385 2386 2387 2388 2389 2390 2391 2392 2393 2394 2395 2396 2397 2398 2399 2400 2401 2402 2403 2404 2405 2406 2407 2408 2409 2410 2411 2412 2413 2414 2415 2416 2417 2418 2419 2420 2421 2422 2423 2424 2425 2426 2427 2428 2429 2430 2431 2432 2433 2434 2435 2436 2437 2438 2439 2440 2441 2442 2443 2444 2445 2446 2447 2448 2449 2450 2451 2452 2453 2454 2455 2456 2457 2458 2459 2460 2461 2462 2463 2464 2465 2466 2467 2468 2469 2470 2471 2472 2473 2474 2475 2476 2477 2478 2479 2480 2481 2482 2483 2484 2485 2486 2487 2488 2489 2490 2491 2492 2493 2494 2495 2496 2497 2498 2499 2500 2501 2502 2503 2504 2505 2506 2507 2508 2509 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 2560 2561 2562 2563 2564 2565 2566 2567 2568 2569 2570 2571 2572 2573 2574 2575 2576 2577 2578 2579 2580 2581 2582 2583 2584 2585 2586 2587 2588 2589 2590 2591 2592 2593 2594 2595 2596 2597 2598 2599 2600 2601 2602 2603 2604 2605 2606 2607 2608 2609 2610 2611 2612 2613 2614 2615 2616 2617 2618 2619 26

レンジビニルベンゼンの架橋重合体にスルホン酸基が結合した強酸性陽イオン交換樹脂にナトリウムイオン又はカルシウムイオンをチャージしたものを使用するのが好ましい。

【0037】本発明の第二工程のクロマト分離は、回分式、又は擬似移動床式、単塔式、多塔式の何れもが使用できる。

【0038】第二工程で得られるマルチトール高含有シロップ画分は、固形分中にマルチトールが95%以上含まれる様にクロマト分離条件が選定される。

【0039】従来、95%以上の純度でマルチトール高含有画分を経済的に得ることは難しかったが、本発明ではこれが可能となった。

【0040】固形分中のマルチトールが95%未満の場合は、続く第三工程の結晶化の際に結晶が生成しにくく、また結晶収率が低くなる。

【0041】本発明の第三工程ではマルチトール高含有シロップ画分を濃縮した後、結晶化して結晶マルチトールと母液とを得るが、濃縮の際に水分を完全に除去しないことが結晶化の進行に不可欠であり、その濃縮の程度は60~90%とするのが好ましい。

【0042】本発明の第三工程の結晶化は、作業性を容易とするためにも連続式で行うのが好ましい。

【0043】更に、結晶収率を高める為には、二段以上に直列に結晶缶を連結し、温度勾配を緩やかに設定することで結晶を成長させることが好ましい。

【0044】結晶化の温度は、60~100℃の範囲で行われる。

【0045】60℃を越える温度では結晶が析出しないか、または析出した場合でも回収率が悪く、工業的に適さない。

【0046】100℃未満の温度では、結晶スラリーの粘度が高くなり、析出した結晶の分離が困難となる。

【0047】第三工程で析出した結晶マルチトールは、遠心分離器、フィルタープレス等により母液と分離される。

【0048】該母液は第一工程で得られた糖アルコールシロップに一定の比率で連続的に混合され、第二工程のクロマト分離に供され、マルチトール高含有画分とオリゴ糖を多く含む画分に分けられ、マルチトール高含有画分は最終的には連続結晶化工程に供され結晶マルチトールが得られる。

【0049】この比率はクロマト分離工程における供給側と流出側の重量がバランスのとれた状態で一定に保たれ、該母液の混合された糖アルコールシロップは第一工程で得られた糖アルコールシロップよりマルチトール含量が数%高くなる。

【0050】

【実施例】

【0051】以下に試験例、実施例を掲げて更に具体的

に本発明の方法を説明するが、本発明の技術的範囲は以下の例に制限されるものではない。

【0052】

【実施例1】

【0053】まず、本実施例に使用する水素添加装置について説明すると、該装置は、図1に示すように、図中A、B、C、Dで示される0.5リットルのジャケット付きステンレス製耐圧容器（内径2.1cm、高さ160cm）を4本直列に接続し、塔Aの下部に原料仕込みポンプEを予熱器Fを介して接続し、塔Dの上部に冷却器Hを介してサンプリングポットIを接続すると共に、液貯めポットJを接続したものである。該装置の作用を説明すると、水素ガスは塔A下部より入り、塔D上部より出、液貯めポットJで液部と分離され、流量計Kと調節弁Lを通して大気に出される。また、予熱器F及び塔A、B、C及びDのジャケットには加熱したオイルを流して一定の温度に保持する。通常はバルブMを開放し、バルブN、O及びPは閉鎖され、塔Dより出た反応液がポットJに貯まり、時々バルブPより抜かれる。サンプリング時にはバルブMを閉鎖し、バルブNを開放してポットIよりバルブOを通してサンプルが抜かれる。

【0054】〔合金の製造〕ニッケル金属6Kgとアルミニウム金属6Kgを加熱溶融し、ノズルを通して20cm下の冷却水面に滴下した。得られた急冷ランブ合金の粒径は1mm~15mmの混合物であった。これを破碎機にて破碎し、篩にかけて粒径2~4mmの急冷ランブ合金4.98Kgを得た。

【0055】〔合金の展開〕50リットルの加熱ジャケット付きステンレス容器に10%NaOH水溶液34Kgを入れ、50℃に加熱し、ステンレス製電に入れた前記急冷ランブ合金4.6Kgをその中に入れた。温度60℃で30分間保持した後、電を引き上げ水洗した。このとき得られた触媒の展開率は21.6%であった。

【0056】〔水素化反応〕前記反応容器に展開した触媒を充填した。次いで各塔を140℃に加熱し、グルコース1.4%、マルトース81.5%、マルトリオース11.7%、4糖以上5.4%の糖組成の50%マルトース水溶液をポンプEより毎時1.2リットルの速さで流した。また、水素圧を150Kg/cm²に保持し、水素流量を毎時20リットルに調製した。これを20日間連続運転した。流出した液576リットルの純度を液体クロマトグラフィーにより測定した。その結果、水溶液の組成は、ソルビトール1.8%、マルチトール81.5%、マルトリイトール11.3%、4糖アルコール以上5.3%、未還元物0.05%であった。

【0057】〔分画装置〕次に、本実施例に使用する分画装置について説明すると、該装置は、図2に示すように、10本のジャケット付きステンレス製の塔2A~塔2Jを直列に連結し、塔2Aの上部に、予熱器2V及び開閉バルブ2Mを介して水素化液仕込みポンプ2Lを接

続すると共に、予熱器 2 V 及び開閉バルブ 2 P を介して仕込みポンプ 2 N を接続し、他方、塔 2 J の下部に、切り替えバルブ 2 R を介して、分離液タンク 2 S と分離液タンク 2 T とを接続したものである。そして、該分画装置によると、塔 2 J の下部より、分離液が、切り替えバルブ 2 R を通して分離液タンク 2 S 及び 2 T に送られる。なお、各塔 2 A ～ 2 J には、強酸性イオン交換樹脂のカルシウム型を 1 0 0 リットル充填する。

【 0 0 5 8 】 【 分 画 】 各塔 2 A ～ 2 J を 6 0 ℃ に保ちつつ、バルブ 2 M を開き、バルブ 2 P を閉じ、切り替えバルブ 2 R を分離液タンク 2 T 側に開く。そして、濃度 6 0 % に調製した前記水素化液 1 2 K g をポンプ 2 L を通して毎時 5 0 リットルの速さで送る。次にバルブ 2 M を

表 1

	濃 度 (%)	重 量 (K g)	固形分 重量 (K g)	糖アルコール組成 (%)			
				ソルビ トール	マルチ トール	マルトリ イトール	4糖アル コール以上
タンク 2 S	7.7	2,493	192	0.3	97.5	2.1	0.1
タンク 2 T	2.6	3,692	96	4.8	49.2	29.9	16.1

【 0 0 6 0 】 【 結 晶 化 装 置 】 次に、本実施例に使用する結晶化装置について説明すると、該結晶化装置は、図 3 に示す通り、6 0 リットルのジャケット付きタンク 3 A と同容量のタンク 3 B をパイプ 3 C を介して連結したものである。また、タンク 3 A の上部には、タンク 3 D の下部に設置されたポンプ 3 E からのラインが接続されている。他方、タンク 3 B には、結晶マルチトールのマスクットがタンク 3 G に入る様に、該タンク 3 B の上部に位置する出口 3 F に管体が接続されている。また、タンク 3 A 及びタンク 3 B には、攪拌器が取り付けられている。

【 0 0 6 1 】 【 連 続 結 晶 化 】 前記分画工程より出たマルチトール高含有シロップ液を 8 0 % まで濃縮し、タンク 3 D に入れる。また、タンク 3 A とタンク 3 B に、8 0

表 2

分 離 物	固形分 (%)	糖アルコール組成 (%)			
		ソルビ トール	マルチ トール	マルトリ イトール	4糖アル コール以上
結 晶	95.0	0.1	99.4	0.5	0.0
母 液	69.1	0.5	95.6	3.7	0.2

【 0 0 6 3 】 【 結 晶 化 母 液 の 第 一 工 程 糖 アル コー ル シ ロ ッ プ へ の 混 合 】 第一工程の糖アルコールシロップ 7. 6 K g に対し、濃度 6 0 % に調製した前記母液 4. 4 K g を混合し、その混合液を前記と同様の方法で連続的に分画した。この時の糖アルコールシロップと母液の混合物の組成は、マルチトール 8 6. 6 %、ソルビトール 1.

閉じ、バルブ 2 P を開き、仕込みポンプ 2 N で水を毎時 5 0 リットルの速さで 1 8 0 分間送る。この仕込み操作を繰り返す。一方、タンク 2 T 側の流出糖液のマルチトール純度が 9 7. 0 % になったら、切り替えバルブ 2 R をタンク 2 S 側に切り替える。次いでこの流出糖液のマルチトール純度が 9 7. 0 % より小さくなったらすぐに切り替えバルブ 2 R をタンク 2 T 側に切り替える。流出側ではこの操作を繰り返す。得られたタンク 2 S の分画液とタンク 2 T の分画液の重量、濃度及び糖組成は表 1 の通りであった。

【 0 0 5 9 】

【 表 1 】

% に濃縮されたマルチトール高含有シロップ液を、それぞれ 3 5 K g 入れ、温度を 6 0 ℃ にする。次に、結晶マルチトールの種結晶 1 0 0 g を両タンクに入れ、攪拌しながら、タンク 3 A は 4 0 ℃ に、タンク 3 B は 2 5 ℃ まで 2 0 時間かけて徐々に冷却し、引き続き連続結晶化を開始する。タンク 3 D の液をポンプ 3 E より毎時 2. 9 K g の速さでタンク 3 A に送る。タンク 3 A は常時 4 0 ℃ に、タンク 3 B は 2 5 ℃ に保持する。タンク 3 G にたまったマスクットは、遠心分離器で結晶マルチトールと母液に分離した。3 日間連続運転を行ったが、結晶化の状態は変わらなかった。また、遠心分離後の結晶と母液の分析結果は表 2 の通りであった。

【 0 0 6 2 】

【 表 2 】

3 %、マルトトリイトール 8. 1 %、4 糖アルコール以上 4. 0 % であった。また、分画により得られたタンク 3 S 液とタンク 3 T 液の重量、濃度及び糖組成は表 3 の通りであった。

【 0 0 6 4 】

【 表 3 】

表 3

	濃 度 (%)	重 量 (K g)	固形分 重量 (K g)	糖アルコール組成 (%)			
				ソルビ トール	マルチール	マルトリ イトール	4糖アル コール以上
タンク2S	5.0	4,160	208	0.3	97.5	2.2	0.0
タンク2T	3.2	2,438	78	4.0	57.4	23.9	14.7

【0065】

【実施例2】

【0066】水素化装置及び分画装置は、すべて実施例 10 1と同じものを使用した。

【0067】【合金の展開】50リットルの加熱ジャケット付きステンレス容器に10%NaOH水溶液34Kgを入れ、50℃に加熱した。実施例1と同じ合金破砕品4.6Kgをステンレス製筥に入れ、前記NaOH水溶液に入れた。温度60℃で60分間保持した後、筥を引き上げ水洗した。このとき得られた触媒の展開率は36.2%であった。

【0068】【水素化反応】前記反応容器に展開した触媒を充填した。次いで各塔を140℃に加熱し、グルコース1.8%、マルトース87.6%、マルトリオース6.7%、4糖以上3.9%の糖組成の50%マルトース水溶液をポンプ3Eより毎時1.2リットルの速さで流した。また、水素圧を150Kg/cm²に保持し、水素流量を毎時20リットルに調製した。これを20日間連続運転した。流出した液576リットルの純度を液体クロマトグラフィーにより測定した。その結果、

水添液の組成は、ソルビトール1.9%、マルチトール87.6%、マルトリイトール6.8%、4糖アルコール以上3.7%、未還元物0.06%であった。

【0069】【分画】各塔2A~2Jを60℃に保つ。バルブ2Mを開き、バルブ2Pを閉じ、切り替えバルブ2Rをタンク2T側に開く。濃度60%に調製した前記水素化液12Kgをポンプ2Lを通して毎時50リットルの速さで送る。次にバルブ2Mを閉じ、バルブ2Pを開き、仕込みポンプ2Nで水を毎時50リットルの速さで180分間送る。この仕込み操作を繰り返す。一方、タンク2T側の流出糖液のマルチトール純度が97.0%になったら、切り替えバルブ2Rをタンク2S側に切り替える。次いでこの流出液が97.0%以下になったらすぐに切り替えバルブ2Rをタンク2T側に切り替える。流出側ではこの操作を繰り返す。得られたタンク2Sの分画液とタンク2Tの分画液の重量、濃度及び糖組成は表4の通りであった。

【0070】

【表4】

表 4

	濃 度 (%)	重 量 (K g)	固形分 重量 (K g)	糖アルコール組成 (%)			
				ソルビ トール	マルチール	マルトリ イトール	4糖アル コール以上
タンク2S	11.8	1,779	210	0.1	98.2	1.6	0.1
タンク2T	3.2	2,375	76	6.8	58.7	20.9	13.6

【0071】【結晶化装置】次に、本実施例で使用する結晶化装置について図4を参照しながら説明すると、該結晶化装置は、60リットルのジャケット付きタンク4Aと同容量のタンク4Bをパイプ4Cを介して連結したものである。また、タンク4Aの上部には、タンク4Dの下部に設置されたポンプ4Eからのラインが接続されていると共に、タンク4Hの下部に設置されたポンプ4Iからのラインが接続されている。他方、タンク4Bには、結晶マルチトールのマスクットがタンク4Gに入る様に、該タンク4Bの上部に位置する出口4Fに管体が接続されている。また、タンク4A及びタンク4Bには、攪拌器が取り付けられている。

【0072】【連続結晶化】前記分画工程より出たマルチトール高含有液を86%まで濃縮し、75℃に保温してタンク4Dに入れる。また、遠心分離した母液をタンク4Hに入れる。タンク4Aとタンク4Bに、それぞれ75%濃度のマルチトール高含有液を70Kgずつ入れ、温度を60℃とする。次いで、結晶マルチトールシード100gを両タンクに入れ、攪拌しながら、タンク4Aは40℃に、タンク4Bは25℃まで20時間かけて徐々に冷却する。次に、タンク4D液をポンプ4Eより毎時2.1Kgの速さでタンク4Aに、また、タンク4H液をポンプ4Iを通して毎時0.8Kgの速さでタンク4Aに送る。タンク4Aは常時40℃に、タンク4

Bは25℃に保持する。タンク4Gにたまったマスキットは遠心分離器で分離し、分離した母液はタンク4Hにもどした。3日間連続運転を行ったが結晶化の状態は変わらなかった。また、遠心分離後の結晶マルチトールと

母液の純度は表5の通りであった。

【0073】

【表5】

表5

分離物	固形分 (%)	糖アルコール組成 (%)			
		ソルビ トール	マルチ トール	マルトリ イトール	4糖アル コ ール以上
結 晶	95.1	0.1	99.3	0.6	0.0
母 液	69.1	0.3	95.7	3.7	0.3

【0074】

【実施例3】

【0075】水素化工程及び分画工程は実施例1と同じ方法で行った。

【0076】【結晶化装置】本実施例で用いる結晶化装置は、詳細な図示は省略するが、図3で示される装置のタンク3Aとタンク3Bの間にタンク3A、タンク3Bと同様の仕様のタンク（図示は省略するが、タンク3Yとする）を直列に設置し、結晶マルチトールスラリーがタンク3A、タンク3Y、タンク3Bの順に流れる様にした以外は図3と同様の装置を使用した。

【0077】【連続結晶化】前記分画工程より出たマルチトール高含有シロップを80%まで濃縮し、タンク3Dに入れる。また、タンク3A、タンク3Y及びタンク3Bに80%マルチトール高含有シロップをそれぞれ7

0Kgずつ入れ、温度60℃にする。次に結晶マルチトール種結晶100gを各タンクに入れ、攪拌しながら、タンク3Aは45℃まで、タンク3Yは35℃まで、またタンク3Bは25℃まで20時間かけて徐々に冷却する。タンク3D液をポンプ3Eより毎時2.9Kgの速さでタンク3Aに送る。タンク3Aは常時45℃に、タンク3Yは35℃に、タンク3Bは25℃に保持する。タンク3Gにたまった結晶マルチトールマスキットは、遠心分離器で結晶マルチトールと母液とに分離した。3日間連続運転を行ったが、結晶化の状態は変わらなかった。また、遠心分離後の結晶と母液の純度は、表6の通りであった。

【0078】

【表6】

表6

分離物	固形分 (%)	糖アルコール組成 (%)			
		ソルビ トール	マルチ トール	マルトリ イトール	4糖アル コ ール以上
結 晶	95.8	0.1	99.4	0.5	0.0
母 液	67.7	0.5	95.4	3.9	0.2

【0079】

【実施例4】

【0080】水素化装置は実施例1と同様のものを使用した。

【0081】【触媒の調製】ニッケル金属6Kgとアルミニウム金属6Kgを加熱溶融し、ノズルを通して20cm下の冷却水面に滴下した。得られた急冷ランプ合金の粒径は、1mm～15mmの混合物であった。これを破碎機にて破碎し、篩にかけて100メッシュパスの粉末4.75Kgを得た。これにポリエチレンの微粉末0.25Kgを混合し、直径3mm、高さ5mmの大きさにプレスした。これを250℃に加熱してペレット状触媒を調製した。このペレットに10%NaOH水溶液34Kgを加え、60℃で40分間することにより、展開率2

0.4%の触媒を得た。

【0082】【水素化反応】前記ペレットを実施例1と同様の装置に充填し、実施例1と同じ水素圧で、実施例1と同じ組成のマルトース50%水溶液を140℃で毎時1.0リットルの速さで流し、11日目より温度を145℃とし、更に21日目より毎時0.8リットルの速さで26日目まで流した。流出した545リットルの水素化液の組成は、ソルビトール2.4%、マルチトール81.2%、マルトリイトール11.2%、4糖アルコール以上5.2%、未還元物0.12%であった。

【0083】【分画】実施例1と同じ装置及び方法で分画を行った。結果は表7の通りであった。

【0084】

【表7】

表 7

	濃 度 (%)	重 量 (K g)	固形分 重量 (K g)	糖アルコール組成 (%)			
				ソルビ トール	マルチ トール	マルトリ イトール	4糖アル コール以上
タンク2S	7.7	2,416	186	0.3	97.3	2.3	0.1
タンク2T	2.8	3,286	92	6.6	49.8	29.1	15.4

【0085】〔連続結晶化〕タンク3Aの温度が35℃、タンク3Bの温度が20℃である以外は実施例1と同様に行った。この時の結晶マルチトールと母液の分析

結果は表8の通りである。

【0086】

【表8】

表 8

分離物	固形分 (%)	糖アルコール組成 (%)			
		ソルビ トール	マルチ トール	マルトリ イトール	4糖アル コール以上
結 晶	93.8	0.2	99.0	0.7	0.1
母 液	64.1	0.4	95.1	4.4	0.1

【0087】

【発明の効果】

【0088】従来の種々の問題を解決した固定床用のラネー触媒を得、該ラネー触媒を使用して高純度の結晶マルチトールを低コストで製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施する際に使用する水素添加装置の概略図。

【図2】本発明を実施する際に使用する分画装置の概略図。

【図3】本発明の実施例1で使用する結晶化装置の概略図。

【図4】本発明の実施例2で使用する結晶化装置の概略図。

【符号の説明】

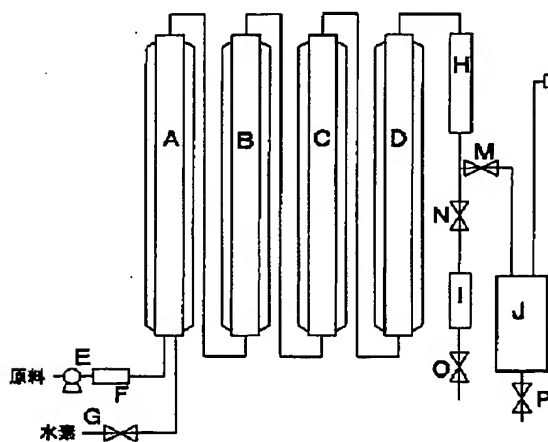
A 塔

F 予熱器

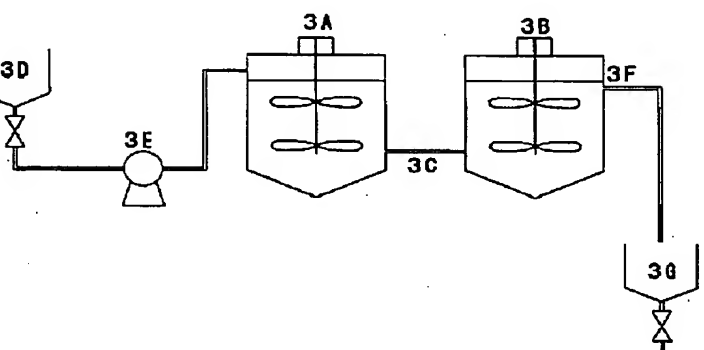
H 冷却器

J 液貯めポット

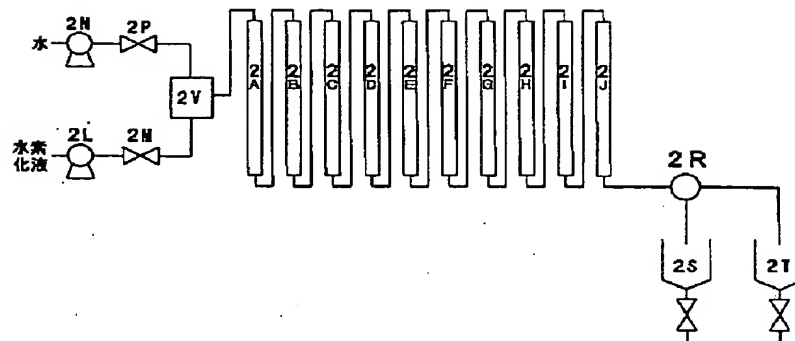
【図1】



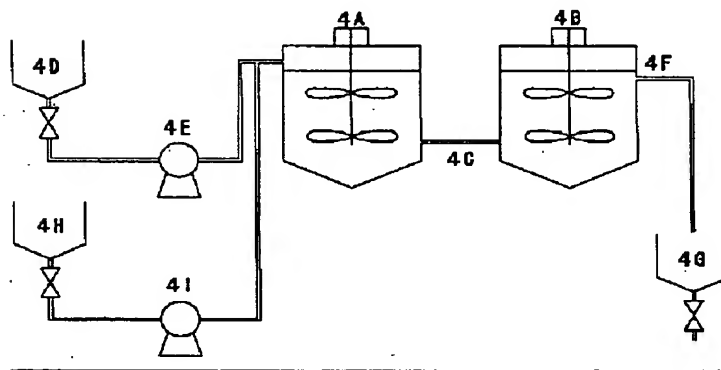
【図3】



【 図 2 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 岡本 直記

千葉県松戸市南花島 4 - 6 1 - 1 7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.